

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-189471  
 (43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl. C04B 35/52  
 B29C 51/00  
 C01B 31/02  
 C04B 38/00  
 C23F 4/00  
 H01L 21/31  
 H05H 1/46  
 // H01L 21/3065  
 B29L 31:32

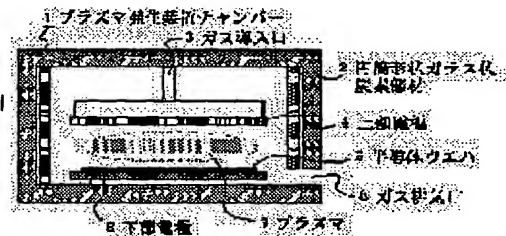
(21)Application number : 09-356421  
 (22)Date of filing : 25.12.1997

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
 (72)Inventor : HYAKKI YASUO  
 SUZUKI TAKAYUKI  
 KAMATA MITSUJI  
 HIRONAKA SHINTARO  
 WATANABE YOSHIMITSU

(54) ROLL MADE OF VITRIFIED CARBON, ITS PRODUCTION, PLASMA GENERATOR, ITS CHAMBER INNER WALL PROTECTING MEMBER, PROTECTION OF THE CHAMBER INNER WALL AND PLASMA TREATMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a large-sized dense and flexible roll made of vitrified carbon and a method for producing the roll and a chamber inner wall protecting member for a plasma generator capable of preventing reduction in yield caused by metal contamination of semiconductor wafer and a discharged foreign matter and readily removing a deposit film of the plasma generator.  
**SOLUTION:** This method for producing a roll made of vitrified carbon comprises molding a thermosetting resin into a roll shape and subjecting it to carbonizing and baking. The roll made of vitrified carbon has such a flexibility as to shrink its outer diameter in a state of no applied external force into an outer diameter corresponding to  $\leq 97\%$  the outer diameter. The chamber inner wall protecting material for a plasma generator composed of the roll made of vitrified carbon obtained by the production method has  $\leq 100 \mu\text{m}$  maximum pore diameter.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189471

(43)公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/52

C 0 4 B 35/52

A

B 2 9 C 51/00

B 2 9 C 51/00

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 A

C 0 4 B 38/00

3 0 4

C 0 4 B 38/00

3 0 4 Z

C 2 3 F 4/00

C 2 3 F 4/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-356421

(22)出願日

平成9年(1997)12月25日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 百鬼 康夫

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 鈴木 孝幸

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 鎌田 充志

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

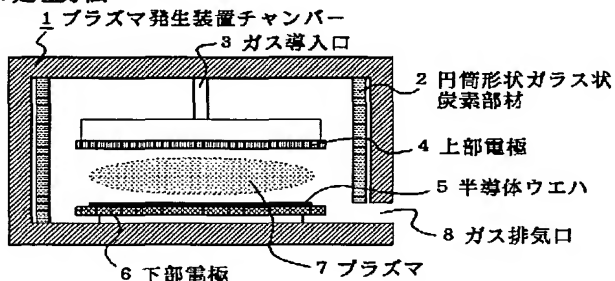
(54)【発明の名称】 ガラス状炭素製ロール及びその製造法、プラズマ発生装置、そのチャンバー内壁保護部材、その  
チャンバー内壁の保護方法並びにプラズマ処理方法

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 緻密で可とう性を有する大型ガラス状炭素製ロール及びその製造法、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができるプラズマ発生装置のチャンバー内壁保護部材を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂をロール状に成形し、炭化焼成することを特徴とするガラス状炭素製ロールの製造法、外力を加えない状態の外径に対し、97%に相当する外径以下まで縮小可能な可とう性を有するガラス状炭素製ロール、最大気孔径が100 $\mu$ m以下であるガラス状炭素製ロール、前記製造法により得られるガラス状炭素製ロール又は前記ガラス状炭素製ロールからなるプラズマ発生装置のチャンバー内壁保護部材。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 熱硬化性樹脂をロール状に成形し、炭化焼成することを特徴とするガラス状炭素製ロールの製造法。

【請求項 2】 外力を加えない状態の外径に対し、97%に相当する外径以下まで縮小可能な可とう性を有するガラス状炭素製ロール。

【請求項 3】 最大気孔径が 100  $\mu$ m 以下であるガラス状炭素製ロール。

【請求項 4】 最大気孔径が 20  $\mu$ m 以下であるガラス状炭素製ロール。

【請求項 5】 請求項 1 記載の製造法により得られるガラス状炭素製ロール又は請求項 2、3 若しくは 4 記載のガラス状炭素製ロールからなるプラズマ発生装置のチャンバー内壁保護部材。

【請求項 6】 請求項 5 記載のチャンバー内壁保護部材をプラズマ発生装置のチャンバー内壁に設置することを特徴とするプラズマ発生装置のチャンバー内壁の保護方法。

【請求項 7】 チャンバー内壁の直径より大きい外径を有するガラス状炭素製ロールからなるチャンバー内壁保護部材を、縮小してプラズマ発生装置のチャンバー内壁に設置し、チャンバー内壁に密着させることを特徴とするプラズマ発生装置のチャンバー内壁の保護方法。

【請求項 8】 請求項 5 記載のチャンバー内壁保護部材を装着してなるプラズマ発生装置。

【請求項 9】 請求項 8 記載のプラズマ発生装置を用いることを特徴とするプラズマ処理方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス状炭素製ロール及びその製造法に関する。また本発明は、半導体製造に用いられるプラズマエッチング装置等のプラズマ発生装置、これに用いられるチャンバー内壁保護部材、チャンバー内壁の保護方法及びプラズマ処理方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】半導体デバイス製造工程の一つとして、半導体ウエハ表面に微細な回路パターンを形成するプラズマエッチングがある。この工程では、半導体ウエハ周辺の装置部材がプラズマに接触し、消耗が生じる。この消耗により（1）部材から微小な異物が発生し半導体ウエハ表面に落下する、（2）構成物質がプラズマに混入して半導体ウエハを汚染する、等の現象が引き起こされ、デバイス特性や歩留りの低下を引き起こす。このため、装置の部材には高純度であり、プラズマにより消耗されにくい性質が要求されている。近年、上記性質を満たす材料として、ガラス状炭素がエッチング装置の上部電極に適用されている。ガラス状炭素とは熱硬化性樹脂を炭化焼成して得られる炭素材料で、ガラス状の非常に

均質、緻密な構造を有する。この材料は、一般の炭素材料の特徴である導電性、化学的安定性、耐熱性、高純度等の性質に加え、構成粒子の脱落がないという優れた特長を有する。このため、ガラス状炭素は半導体製造装置部材等の用途に好適であると言われている。

【0003】プラズマエッチング装置においては、上部電極だけでなく、プラズマを発生させる容器（以下チャンパーと呼称する）の内壁にもプラズマが接触し前述の問題が発生する。このため通常は、内面を陽極酸化処理（アルマイト処理）したアルミニウム系材料がチャンパーの材料として使用されている。またプラズマエッチングにおいては、エッチングと同時に有機重合膜の蒸着が同時進行する。これは通常デポ膜と呼ばれ、プラズマ密度が低い部分に堆積し易い。このデポ膜がある程度以上厚くなると、膜の剥離が発生し、プラズマ中に混入して半導体ウエハの上に放電異物として落下し、歩留まりの低下を引き起こす。このため定期的に容器内壁をクリーニングしてデポ膜を除去する必要がある。

【0004】近年、半導体製造装置の中でも、特に金属不純物の低減又はデポ膜の除去を容易にする等の目的から、直径  $\phi$  300～600mm 程度のエッチング装置チャンパーの内壁を保護部材で保護することが要求されている。特開平 9-186137 号公報においては、チャンパー内壁に薄膜フィルムを設けることが提案されている。チャンパーの材料をアルマイト処理したアルミニウム系金属材料で構成する場合、アルマイト層が健全な状態では、不純物の抑制に一定の効果が期待できる。しかしながら、一定期間使用してプラズマによりアルマイト層が消失すると、基材が露出しアルミニウムやその他構成金属がプラズマに混入してしまう。この金属成分は半導体ウエハを汚染し、歩留まりを低下させる。またチャンパーはエッチング装置の中心にあり、周辺機器と複雑に結合されているため、デポ膜のクリーニング毎に分解清掃するのは困難である。したがって、隅部や手の届かないような部分のデポ膜を完全に除去することは難しい。

【0005】さらに、特開平 9-186137 号公報が提案する薄膜フィルムを設ける方法では、クリーニングは簡便になるが、フィルムの耐プラズマ性が不十分であると、プラズマとの接触により放電異物が発生し、半導体ウエハの歩留まりを低下させる恐れがある。ガラス状炭素は、その特性から上記保護部材に好適な材料と考えられるが、プラズマエッチング電極、磁気ディスク基板等の平板形状、小型のルツボ、ボート等がこれまでのほとんどの用途であり、直径  $\phi$  300～600mm というような大型の円筒状の成型品は実用化されていなかった。

【0006】大型のガラス状炭素製円筒は、熱硬化性樹脂の大型円筒を作製し、これを炭化焼成することで得られると考えられる。従来の公知の方法で樹脂円筒を製作する場合、（1）原料の熱硬化性樹脂を成型型に流し込

んで円筒に成形する方法、(2)ブロック状、円柱状又はおおよその円筒形状に成形し、硬化後に機械加工して円筒を削り出す方法、(3)円筒形状のプレス金型により熱圧成形する方法、(4)遠心成形により円筒形に樹脂を成形する方法等が挙げられる。

【0007】ガラス状炭素は、樹脂硬化体を炭化焼成する過程で大きく収縮する。この焼成収縮率は、樹脂の種類に依存するが通常10～30%程度である。また、樹脂の硬化状態等によっても若干変動する。前記(1)、

(3)及び(4)の方法で樹脂円筒を作製する場合、所要のガラス状炭素円筒の大きさにより、収縮を見込んだ大きさの金型がそれぞれ必要となる。また、収縮率が当初の見込みと異なった場合、新たに金型を製作する必要がある。いずれの場合も金型は、大型であることから高価でありかつ製作日数もかかる。また前記(1)、

(2)の方法では、樹脂の肉厚が厚くなったり、硬化中の反応生成ガスが揮発しにくくなることから、内部に気泡や欠陥ができやすくなり、緻密なガラス状炭素円筒を得ることは困難である。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、上記の問題を解決し、緻密で可とう性を有する大型ガラス状炭素製ロールが、容易に得られる製造法を提供するものである。請求項2記載の発明は、充分な可とう性を有するガラス状炭素製ロールを提供するものである。請求項3及び4記載の発明は、緻密な構造を有するガラス状炭素製ロールを提供するものである。請求項5記載の発明は、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができるプラズマ発生装置のチャンバー内壁保護部材を提供するものである。

【0009】請求項6及び7記載の発明は、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができるプラズマ発生装置のチャンバー内壁の保護方法を提供するものである。請求項8記載の発明は、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができるプラズマ発生装置を提供するものである。請求項9記載の発明は、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができるプラズマ処理方法を提供するものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱硬化性樹脂をロール状に成形し、炭化焼成することを特徴とするガラス状炭素製ロールの製造法に関する。また本発明は、外力を加えない状態の外径に対し、97%に相当する外径以下まで縮小可能な可とう性を有するガラス状炭素製ロールに関する。また本発明は、最大気孔径が100μ

m以下であるガラス状炭素製ロールに関する。また本発明は、最大気孔径が20μm以下であるガラス状炭素製ロールに関する。また本発明は、前記の製造法により得られるガラス状炭素製ロール又は前記のガラス状炭素製ロールからなるプラズマ発生装置のチャンバー内壁保護部材に関する。

【0011】また本発明は、前記チャンバー内壁保護部材をプラズマ発生装置のチャンバー内壁に設置することを特徴とするプラズマ発生装置のチャンバー内壁の保護方法に関する。また本発明は、チャンバー内壁の直径より大きい外径を有するガラス状炭素製ロールからなるチャンバー内壁保護部材を、縮小してプラズマ発生装置のチャンバー内壁に設置し、内壁が露出しない状態でチャンバー内壁に密着させることを特徴とするプラズマ発生装置のチャンバー内壁の保護方法に関する。また本発明は、前記チャンバー内壁保護部材を装着してなるプラズマ発生装置に関する。さらに本発明は、前記のプラズマ発生装置を用いることを特徴とするプラズマ処理方法に関する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる熱硬化性樹脂としては特に制限はないが、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等を挙げることができる。また、これらの樹脂の混合物を用いることもできる。本発明の場合、後述するように樹脂成形体を湾曲させロール状とすることから、硬化の初期段階で可とう性を有することが必要である。この観点から原料樹脂としては、フラン樹脂、フェノール樹脂又はこれら混合樹脂が好ましい。

【0013】熱硬化性樹脂は、各種方法でロール状に成形される。成形方法は、ロール状に注形成形することも可能であるが、一旦、平板又は曲板を成形し、ついで得られた樹脂板をロール状に湾曲させる方法が、緻密なガラス状炭素が得られるので好ましい。平板又は曲板を成形する方法としては、(1)注型により平板形状に成形する、(2)注型により円筒形状に成形し、これを切断展開する、(3)遠心成型法により一旦樹脂円筒を成形し、これを切断展開して板を成形する等の方法で行うことができる。前述のように、炭化焼成時に大きく収縮するため、この収縮率を見込んだ長さ、幅で成形体を加工することが好ましい。

【0014】ついで得られた樹脂板をロール状に湾曲させる。ここで、ロール状とは、板を円筒を形成するように巻いた状態であって、かつ、巻きはじめの端部と巻き終わりの端部が接着されていない状態をいう。ここで、その両端部は、その間に間隙を有していてもよいが、形成しようとする円の円周より長い板を巻いて、その両端部が重なり合うように湾曲されたロール状であることが、炭化時の収縮による寸法のばらつきを吸収できるの

で好ましい。ロール状に湾曲させるには、所望の大きさの円筒又は円柱形状の中子に巻き付ける方法が好ましい方法として用いられる。巻き付ける中子の外径寸法は、ガラス状炭素製ロールの内径寸法となる。ガラス状炭素製ロールの外径寸法は、ガラス状炭素製ロールがチャンパー内壁保護部材として装着されるチャンパーの内径寸法より直径にして1%以上大きいことが、装置内壁へ装着した際の内壁への密着性の点から好ましく、3%以上大きければ同様の点でより好ましく、5%以上大きければさらに好ましく、10%以上大きいことが特に好ましい。上限は特に制限はないが通常30%以下である。この密着性とガラス状炭素製ロールの肉厚を考慮して巻き付ける中子の外径寸法の設定を行う。

【0015】また、巻き付けた樹脂成形体が抜がらないように保持するため、ロール形状の樹脂成形体に円筒形状の外子をはめることが好ましい。外子の寸法は、樹脂成形体との隙間が極力小さくなる大きさであることが、樹脂成形体の変形防止の点から好ましい。また外子は、少なくとも樹脂成形体の上端、下端の少なくとも2箇所を保持する機能を有するものであることが好ましく、樹脂成形体の変形防止の点から、樹脂成形体全体を保持する機能を有するものであることがより好ましい。

【0016】樹脂板を円筒形に湾曲した後、さらに硬化を進めるため、最高温度130～300℃の熱処理を行うことが好ましい。ここで、樹脂の硬化が不十分であると、焼成の際、組織に欠陥が生じたり、著しい場合には発泡、割れが発生し健全なガラス状炭素を得ることができなくなることがある。なお、ゴム状態の樹脂成形体又は樹脂硬化体の状態で、チャンパー内壁保護部材としての観察窓、ウエハ搬送口等の必要な加工を施しても良い。

【0017】次いで、不活性雰囲気中（通常、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスや窒素、水素、ハロゲンガス等の非酸化性ガスの少なくとも一種の気体からなる酸素を含まない雰囲気、減圧若しくは真空下または黒鉛粉、炭素粉等に埋没させて大気を遮断した雰囲気等）において通常約900℃以上の温度、好ましくは1000～1200℃の温度で焼成炭化する。その後、好ましくは1300℃～3000℃で高温熱処理を行いガラス状炭素を得ることができる。

【0018】前記炭化焼成時及び高温熱処理時において、所定の直径と真円度を確保し、変形を防止するために、樹脂の硬化時と同様に中子及び外子を使用することが好ましい。この場合、中子及び外子の材質はそれぞれの処理温度で変形、変質しなければ特に制限されないが、加工性、熱膨張係数などから黒鉛材を使用することが好ましい。前記方法にてガラス状炭素製ロールを得た後、必要に応じて、ダイヤモンドドリル加工、超音波加工などの加工方法で、寸法の仕上げ及び観察窓、ウエハ搬送口等の必要な加工を施しても良い。

【0019】本発明の製造法において、製造するガラス状炭素製ロールの大きさについては特に制限はないが、この方法は特に外径が $\phi 200 \sim 800 \text{ mm}$ のロールに適用することが好ましい。前記の大きさは得られるガラス状炭素製ロールを後述するプラズマ内壁保護部材として使用する際の大きさとしても適当である。 $\phi 200 \text{ mm}$ 未満では、成形ロールの直径が小さくなるため、湾曲させる際に、応力が大きくなって、キレツが発生しやすくなる。また、 $\phi 800 \text{ mm}$ を超えると、平板状成形体の長さが、3100mm以上となって取り扱いにおけるキレツ、キズ、カケが生じやすくなる。なお、ここでいう外径とは、形成されるロールを内接できる最小の円の直径をいう。

【0020】また、ロールの高さ（即ち、上端から下端迄の長さ）は、20～500mmが好ましい。20mm未満では成形体の強度が低下しやすく、上下円周面の変形が大きくなる傾向にある。一方、500mmを超えるとロールの長さ方向で変形が生じやすくなり、やはり良好な形状のロールが得られにくくなる。厚さについては、0.2～5mmであることが好ましい。0.2mm未満では強度が低下する傾向にあり、5mmを超えると焼成時の揮発成分の揮散が困難になり、割れ、膨れが生じる傾向にある。なお、前記の大きさ、長さ及び厚さは得られるガラス状炭素製ロールを後述するプラズマ内壁保護部材として使用する際の大きさ、長さ及び厚さとしても適当である。

【0021】以上の方法によれば、比較的大型のロールであっても最大気孔径が100 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以下の緻密な構造のガラス状炭素製ロールを得ることができる。なお、本発明でいう最大気孔径は、ガラス状炭素製ロールを上端部から下端部にかけて1箇所切断し、その切断面を光学顕微鏡又は電子顕微鏡で観察して見られる気孔の最大径をもって定義することができる。また以上の方法によれば、適度な可とう性、例えば、外力を加えない状態の外径に対し、その97%以上、より好ましくは95%以上に縮小しても破壊しない可とう性を有するガラス状炭素製ロールを得ることができる。こうして得られるガラス状炭素製ロールは、例えば、プラズマエッチング装置等のプラズマ発生装置における、チャンパー内壁保護部材として好適に使用される。

【0022】本発明におけるチャンパー内壁保護部材を有してなる本発明のプラズマ発生装置の一例の概略図を図1に示す。本発明でいうプラズマ発生装置のチャンパー内壁保護部材とは、プラズマとチャンパー内壁の間に設置されるものである。図1の装置では、チャンパー1の内部に、上部電極4、下部電極6が設置され、下部電極6の上に半導体ウエハ5が置かれる。ガス導入口3から、ガスが導入され、ガス排気口8から真空ポンプでガスが排気される。上部電極4と下部電極6の間に高周波

の電圧がかけられ、中央部にプラズマ 7 が発生させられる。このとき、ガラス状炭素ロールであるチャンパー内  
壁保護部材 2 は、チャンパーの内面を保護し、かつ内壁  
にほぼ密着しており、プラズマによるチャンパーの消耗  
を防ぐ。また、同時に発生するデポ膜もチャンパー内壁  
保護部材の表面に付着し、チャンパー内面への付着を防  
いでいる。また、本発明におけるチャンパー内壁保護部  
材の 1 例の正面図及び上面図を図 2 に示す。図 2 におい  
て、チャンパー内壁保護部材 9 の側面には観察窓 10 が  
形成されている。チャンパー内壁保護部材としてのロー  
ルの両端部は、その上面図から明らかなように重なり合  
った形状をしている。

【0023】本発明のプラズマ発生装置のチャンパー内  
壁の保護方法は、前記チャンパー内壁保護部材をプラズ  
マ発生装置のチャンパー内壁に設置すればよい。その  
際、チャンパー内壁の直径より大きい外径を有するガラ  
ス状炭素製ロールからなるチャンパー内壁保護部材  
を、その外径を縮小してプラズマ発生装置のチャンパー  
内壁に設置することにより、チャンパー内壁保護部材で  
あるロールがもとの外径に復元する力が働き、チャンパ  
ー内壁に密着する。この際、ロールが密着後も両端部に  
隙間が生じないか、重なり合うものであれば、チャンパ  
ー内壁を露出させることがないので好ましい。この場  
合、チャンパー内壁保護部材の外径は、チャンパー内壁  
の直径より 1~30% 大きいことが、装置内壁へ装着し  
た際の内壁への密着性の点から好ましく、同様の点で、  
3~30% 大きいことがより好ましく、5~20% 大き  
いことが特に好ましい。

【0024】チャンパー内壁保護部材を、チャンパー内  
に設置、固定するための方法は、特に制限はなく、通  
常、チャンパーの底又は途中に張り出したフランジ等に  
単純に搭載する方法、チャンパー内壁保護部材に穴を空  
け、ボルト等でチャンパーと固定する方法などが用いら  
れる。本発明のプラズマ発生装置は、その例を図 1 に示  
したように、前記チャンパー内壁保護部材を装着するこ  
と以外は公知の装置と同様である。また本発明のプラズ  
マ処理方法は、前記プラズマ発生装置を使用すること  
によって達成される。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例にて詳細に説明する。  
実施例 1

内径 380mm、高さ 210mm のプラズマエッチング装置  
チャンパー内壁を保護するためのガラス状炭素製チャン  
パー内壁保護部材を以下の方法で製作した。フラン樹脂  
初期縮合物（日立化成工業（株）製 VF-302）100  
重量部に、パラトルエンスルホン酸 0.5 重量部、エチ  
レングリコール 0.5 重量部を添加し、十分混合して原  
料とした。これをバット状の型に注型して 40℃ で硬化  
させ、厚さ 2mm の平板成形体を得た。この平板成形体  
が、ゴム状態のうちに長さ 1650mm、幅 280mm に切

断し、8 枚の成形体を得た。それぞれ黒鉛製の外径 40  
0mm、高さ 300mm の円筒形状の中子に巻き付けて、黒  
鉛製の内径 408mm、高さ 300mm の外子をはめた。こ  
れをさらに 40℃ で 5 日間、60℃ で 10 日、100℃  
で 5 日、さらに 150℃ で 2 日熱処理してロール形状の  
樹脂硬化物を得た。

【0026】得られた硬化物を、中子、外子を設置したま  
ま電気炉に入れ、窒素気流中で 2℃/時間の昇温速度で  
昇温し、1000℃ の温度で焼成炭化した。この後、高  
純度に処理した同一寸法の中子を使用して不活性雰囲気  
下で 2000℃ の温度で高温処理を行ない、8 個の内径  
400mm、厚さ 1.5mm、高さ 210mm の、両端部が重  
なり合ったロール形状を有するガラス状炭素を得た。得  
られた 8 個のガラス状炭素製ロールの表面には欠陥は見  
られず、1 つを縦に破壊して断面組織を確認したとこ  
ろ、内部に存在する気孔は最大でも 20μm 以下であっ  
た。残りの 7 個は実際に装置への装着を試みた。装着方  
法は、本品が可とう性を有することから、手で外径を 4  
00mm から 370mm 程度に縮めて、プラズマエッチング  
装置内部に装着した。装着後の本品は縮めた径が戻って  
内径 380mm のチャンパー内に密着し、7 個全て装置に  
装着することが出来た。

#### 【0027】実施例 2

内径 285mm、高さ 100mm のプラズマエッチング装置  
チャンパー内壁を保護するためのガラス状炭素部材を以  
下の方法で製作した。なお、チャンパーの材質は内面を  
アルマイト処理したアルミ合金である。フラン樹脂初期  
縮合物（日立化成工業（株）製 VF-302）100 重量  
部に、パラトルエンスルホン酸 0.5 重量部、エチレン  
グリコール 0.5 重量部を添加し、十分混合し原料とし  
た。該樹脂を遠心成形法により成形し、ゴム状態の成形  
体を作製し、これを切断して長さ 1250mm、幅 134  
mm、厚さ 4.0mm の板状の成形体 6 枚を得た。この成形  
体を黒鉛製の外径 295mm、高さ 140mm の円筒形状  
の中子にそれぞれ巻き付けて、黒鉛製の内径 308mm、高  
さ 140mm の外子をはめた後、40℃ で 10 日、80℃  
で 5 日保持して硬化を進めた後、150℃ で 3 日間保持  
し後硬化処理を行ないロール形状の樹脂硬化物を得た。

【0028】得られた樹脂硬化物に、NC 加工機等を用  
いて図 2 に示すような、観察窓、ウエハ搬送口を加工し  
た。これを実施例 1 と同様の条件で、中子、外子と共に  
炭化焼成、高温処理を行って、両端部が重なり合ったロ  
ール形状を有する 6 個のガラス状炭素製ロールを得た。  
得られたガラス状炭素製ロールは、外径 301mm、厚さ  
3mm、高さ 100mm の大きさであった。全ての得られた  
ガラス状炭素製ロール表面には欠陥は見られず、1 つを  
縦に破壊して断面組織を確認したところ、内部に存在す  
る気孔は最大でも 20μm 以下であった。残りの 5 個に  
ついて、実施例 1 と同様に実際に装置への装着を試みた  
ところ、全数装置に装着することが出来た。また、実際

にプラズマを発生させエッチングを行ったところ、ガラス状炭素製ロールを使用しない場合に比べウエハの金属汚染が約 1/3 に低減され、放電異物は約半分に低減した。また、100 時間使用後にガラス状炭素製ロールを取り出して内面に付着したデポ膜の除去を行ったところ、ガラス状炭素製ロールを使用しない従来に比べ約 1/3 の時間で清掃が完了し、清掃後に放電異物を低減するためのクリーニング放電時間は約 1/2 であった。

#### 【0029】比較例 1

内径 380mm、高さ 210mm のプラズマエッチング装置チャンバー内壁を保護するためのガラス状炭素部材を以下の方法で製作した。フラン樹脂初期縮合物（日立化成工業(株)製 VF-302）100 重量部に、パラトルエンスルホン酸 0.5 重量部、エチレングリコール 0.5 重量部を添加し、十分混合して原料とした。該樹脂を中子を有する成形型に注型して、内径 490mm、外径 510mm、高さ 300mm の円筒状の成形体を得た。これを 40℃ で 15 日間、80℃ で 10 日硬化したあと、旋盤を用いて外径 506.6mm、高さ 280mm、厚さ 4.0mm の円筒に加工した。この円筒を、さらに 80℃ で 3 日保持して硬化を進めた後、150℃ で 3 日間保持した後硬化処理した。得られた樹脂円筒に、所定の中子を入れて、同じ条件で炭化焼成、高温処理を行って、ガラス状炭素円筒を得た。得られたガラス状炭素円筒の表面にはクラック、1mm 程度の気孔等の欠陥が見られ、さらに破壊して断面組織を確認したところ、内部にも数百 μm ～ 2mm の気孔が多数観察された。

#### 【0030】比較例 2

内径 285mm、高さ 100mm のプラズマエッチング装置チャンバー内壁を保護するためのガラス状炭素部材を以下の方法で製作した。フラン樹脂初期縮合物（日立化成工業(株)製 VF-302）100 重量部に、パラトルエンスルホン酸 0.5 重量部、エチレングリコール 0.5 重量部を添加し、十分混合して原料とした。該樹脂を内径 380mm の遠心成形機により成形して、外径 308mm、高さ 133.3mm、厚さ 2.0mm の円筒状の成形体 8 個を得た。これらを 40℃ で 5 日間、60℃ で 10 日、100℃ で 5 日、さらに 150℃ で 2 日熱処理を行い、樹脂円筒を得た。得られた樹脂円筒に、外径 281mm の黒鉛製の中子を入れて、実施例 1 と同一条件で炭化焼成、高温処理を行って、ガラス状炭素円筒を得た。これを用いて実際に装置への装着を試みた。8 個の内 4 個は装着できたが、4 個については樹脂の収縮率のバラツ

キにより、ガラス状炭素円筒の外径がチャンバー内径より若干大きくなってしまい装着不可能であった。装着できた 4 個についても、チャンバー内壁との密着性は悪く、多少の隙間が観察された。

#### 【0031】

【発明の効果】請求項 1 記載の製造法によれば、容易に、緻密で可とう性を有する大型ガラス状炭素製ロールが得られる。請求項 2 記載のガラス状炭素製ロールは、十分な可とう性を有するものである。請求項 3 及び 4 記載のガラス状炭素製ロールは、緻密な構造を有するものである。請求項 5 記載のチャンバー内壁保護部材は、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができるものである。

【0032】請求項 6 及び 7 記載のプラズマ発生装置のチャンバー内壁の保護方法によれば、内壁にフィットする保護部材により、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができる。請求項 8 記載のプラズマ発生装置は、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができる。請求項 9 記載のプラズマ処理方法によれば、半導体ウエハの金属汚染、放電異物による歩留まり低下を防止し、また、プラズマ発生装置のデポ膜の除去を容易にすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

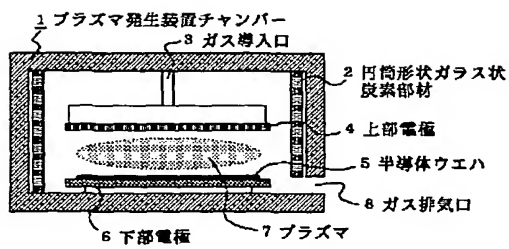
【図 1】本発明のチャンバー内壁保護部材を有してなる本発明のプラズマ発生装置の一例の概略図である。

【図 2】本発明のチャンバー内壁保護部材の一例の正面図及び上面図である。

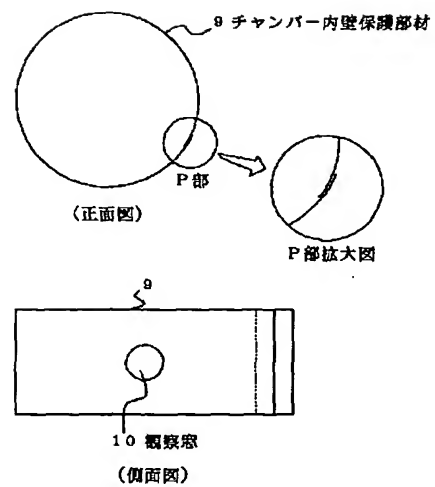
#### 【符号の説明】

- 1 プラズマ発生装置チャンバー
- 2 円筒状ガラス状炭素部材
- 3 ガス導入口
- 4 上部電極
- 5 半導体ウエハ
- 6 下部電極
- 7 プラズマ
- 8 ガス排気口
- 9 チャンバー内壁保護部材
- 10 観察窓

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
H 0 1 L 21/31  
H 0 5 H 1/46  
// H 0 1 L 21/3065  
B 2 9 L 31:32

F I  
H 0 1 L 21/31 F  
H 0 5 H 1/46 A  
H 0 1 L 21/302 B

(72)発明者 弘中 慎太郎  
茨城県日立市鮎川町三丁目 3 番 1 号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 渡辺 善光  
茨城県日立市鮎川町三丁目 3 番 1 号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内